Versuche

zur

Constitutionsbestimmung

tautomerer Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ALOIS MEISSLER

aus **Prag** (Böhmen).

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann.
1890.

Versuche

zur

Constitutionsbestimmung

tautomerer Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ALOIS MEISSLER

aus **Prag** (Böhmen).

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann.
1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0102

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Professor Dr. H. Goldschmidt

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom VERFASSER.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1888 bis Juli 1889 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

An dieser Stelle erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt in Zürich,

meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und ausserordentliche Theilnahme auszusprechen, mit der er mich bei der Ausführung dieser Untersuchungen beehrte.

Solche Verbindungen, die scheinbar im Sinne zweier Constitutionsformeln reagiren, werden nach dem Vorgange von *Laar*[1]) als tautomer bezeichnet. *Laar* hat die Hypothese[1]) aufgestelt, dass in derartigen Körpern die Atome zwischen zwei Gleichgewichtslagen hin- und herschwingen, so dass bei denselben von einer Constitutionsformel im gewöhnlichen Sinne des Wortes nicht die Rede sein kann. Um ein Beispiel zu geben, hat man es beim Cyanamid, dessen Reactionen sowohl für die Formel $CN \cdot NH_2$, wie für die Formel $C(NH)_2$ sprechen, nicht mit einem Körper von der einen oder andern Formel zu thun, sondern eines der beiden Wasserstoffatome schwingt zwischen den beiden Stickstoffatomen hin und her, so dass die Atomgruppirung des Körpers in der einen Schwingungsphase durch die Formel I, in der andern durch Formel II auszudrücken ist. Die verschiedenen Formeln, die sich aus den Reactionen derartiger Körper ableiten lassen, stellen demnach die Atomgruppirungen, wie sie in den einzelnen Schwingungsphasen vorhanden sind, vor.

Diese Anschauung von *Laar* hat bei den Chemikern wenig Anklang gefunden, vielmehr ist bei der überwiegenden Mehrzahl derselben die Anschauung verbreitet, dass von den verschiedenen Formeln, wie sie aus den Reactionen tautomerer Körper abgeleitet werden können, nur eine einzige der wahren

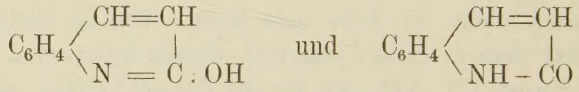
---

[1]) Ber. XVIII. 652.

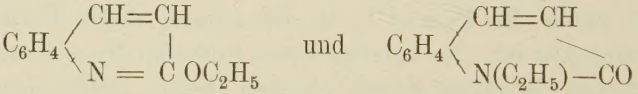
Atomgruppirung der betreffenden Substanz entspricht. Die andern kommen derselben nicht zu, sondern bei den Reactionen, aus denen sie abgeleitet sind, ist eine Umlagerung eingetreten.

Man hat verschiedene Methoden angewandt, um die wahre Constitution von Körpern, die man heute als tautomer bezeichnet, zu bestimmen. Die meisten bestehen darin, dass das Wasserstoffatom unbestimmter Stellung durch ein Radical ersetzt wird. Sehr häufig wird der folgende Weg eingeschlagen. Die betreffende Verbindung wird bei Gegenwart von Alkali mit einem Halogenalkyl behandelt. Das Alkyl soll hierbei an die Stelle des Wasserstoffatomes treten, und so soll dessen Ort bestimmt werden.

Indessen liegen eine grosse Menge Thatsachen vor, welche beweisen, dass diese Methode unbrauchbar ist. So fand z. B. *Friedländer*[1]) bei der Untersuchung des Carbostyrils, welchem die beiden Formeln



zukommen können, dass dieser Körper bei der Behandlung mit Alkali und Jodaethyl nicht ein einziges Aethylcarbostyril liefert, sondern dass ein Gemenge zweier isomerer von den Formeln:



entsteht. Jedenfalls hat bei dieser Behandlung ein Theil der Moleküle eine Umlagerung erlitten. Einen Aufschluss über die Constitution des Carbostyrils kann demnach die Methode nicht geben.

Ein anderes Beispiel für die Unbrauchbarkeit der Methode ist folgendes: Das Thiacetanilid besitzt nach seiner Bildungsweise und der Analogie mit dem Acetanilid wohl unzweifelhaft

[1]) Ber. XVIII. 1528.

die Formel $C_6H_5 . NH . CS . CH_3$. Wird dasselbe aber bei Gegenwart von einer Natriumalkoholatlösung mit Jodaethyl behandelt[1]), so entsteht eine Verbindung, der nach ihren Reactionen bestimmt die Formel $C_6H_5 . N{=}C\begin{cases}CH_3\\ S\,C_2H_5\end{cases}$ zuzuschreiben ist. Wollte man aus dieser Umsetzung auf die Formel des Thiacetanilids zurückschliessen, so wäre dieselbe zu schreiben: $C_6H_5 . N{=}C\begin{cases}CH_3\\ SH\end{cases}$. Diese Beispiele, denen viele andere angereiht werden könnten, zeigen, dass die Alkylirungsmethode zur Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen vollständig unbrauchbar ist.

Ein anderer Weg der Constitutionsbestimmung, der bei vielen Chemikern im Rufe der Zuverlässigkeit steht, beruht darauf, dass das Wasserstoffatom unbestimmter Stellung durch ein Silberatom ersetzt wird. Man stellt also das Silbersalz des zu untersuchenden Körpers dar. Indem man auf letzteres ein Halogenalkyl einwirken lässt, tritt an die Stelle des Silbers der Alkylrest. Man nimmt nun für gewöhnlich an, dass der Alkylrest damit den Ort des Wasserstoffatomes fixirt habe. So haben z. B. *Baeyer* und *Oecconomides*[2]) auf diesem Wege ihre Isatinformel abgeleitet. Für das Isatin waren die beiden Formeln

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ N\end{cases}C . OH \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}CO\\ NH\end{cases}CO$$

I II

möglich. Aus dem Isatinsilber entstand mittelst Jodaethyl ein Aethylisatin von der Formel

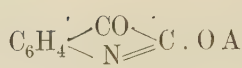
$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ N\end{cases}C . OC_2H_5$$

Dem Silbersalz muss daher die Formel

---

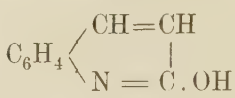
1) *Wallach,* Ber. XII, 1790.

2) Ber. XV, 2093.



zukommen. *Baeyer* und *Oecconomides* schlossen daraus, dass auch dem Isatin die Formel I zukomme.

Auf ähnlichem Wege haben *Friedländer* und *Ostermayer*[1]) die sogenannte Lactimformel des Carbostyrils:



abgeleitet.

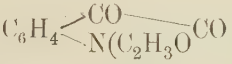
Dass indess auch diese Methode nicht unfehlbar ist, wird das folgende Beispiel erläutern: Dem Phenylthiurethan wird von den meisten Chemikern aus triftigen Gründen die Formel $C_6H_5 . NH . CS . O . C_2H_5$ zuertheilt. Durch *Liebermann's* Versuche[2]) wissen wir aber, dass dasselbe, in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat behandelt, ein Silbersalz lieferte, dem man nach allen seinen Reactionen mit grösster Wahrscheinlichkeit die Formel $C_6H_5-N=C\begin{matrix}OC_2H_5\\SAg\end{matrix}$ ertheilen muss. Mit Jodmethyl behandelt, gibt es eine Verbindung $C_6H_5-N=C\begin{matrix}OC_2H_5\\S\,CH_3\end{matrix}$; danach müsste man dem Phenylthiurethan die unwahrscheinliche Formel $C_6H_5-N=C\begin{matrix}OC_2H_5\\SH\end{matrix}$ zuschreiben. So hat also in diesem Fall die Methode, nach welcher die jetzt üblichen Formeln des Isatins und Carbostyrils gefunden sind, zu einem offenbar fehlerhaften Resultat geführt.

Die Fixirung des Wasserstoffatomes unbestimmter Stellung in tautomeren Verbindungen ist auch mit Hülfe von Säureanhydriden versucht worden. Hiebei sollte an Stelle des Wasserstoffatomes ein Säurerest, Acetyl, Benzoyl etc. eintreten. Indess hat man gerade dieser Methode, vielleicht mit

---

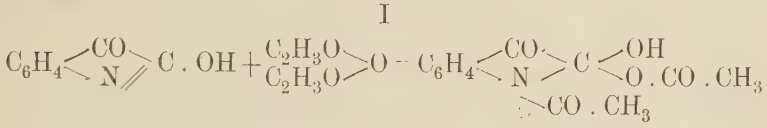
[1]) Ber. XV, 333.
[2]) Ann. 207, 121.

Unrecht, wenig Vertrauen geschenkt. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isatin entsteht ein Acetylderivat von der Formel

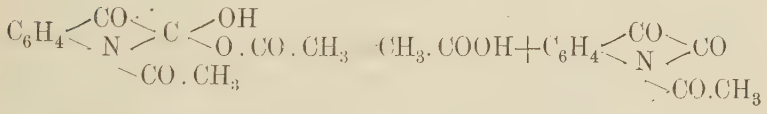


Baeyer[1]) hält dieses Resultat indessen nicht für beweisend für die Lactamformel des Isatins, sondern er nimmt an, dass das Essigsäureanhydrid hierbei umlagernd gewirkt habe. Er denkt sich die Reaction in folgenden zwei Phasen verlaufend:

I



II



Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, welche Unsicherheiten den bisher üblichen Methoden anhaften. Zum Theil sprechen direkt Thatsachen gegen ihre Zuverlässigkeit, zum Theil lassen sich wenigstens theoretische Bedenken gegen sie vorbringen.

Nun fragte es sich, woher die thatsächlichen Umlagerungen bei gewissen Reactionen herrühren. Damit ist gleichzeitig die Frage nach der Ursache der Tautomerie berührt. Für gewöhnlich nimmt man an, derartige Umlagerungen gingen in ähnlicher Weise vor sich, wie *Baeyer* (s. oben) die Umlagerung des Isatins in ein Pseudoisatinderivat erklärt. An die doppelte Bindung lagern sich die Elemente eines Moleküls Wasser, Säure, Alkohol, Säureanhydrid etc. Indem dann Wiederabspaltung in anderer Richtung erfolgt, tritt die Umlagerung

[1]) Ber. XV, 2100.

ein. Diese Erklärungsweise enthält viel Hypothetisches. Die Umlagerungsproducte, mit denen sie operirt, sind nur in seltenen Fällen nachgewiesen worden.

Herr Prof. *H. Goldschmidt* nimmt für viele derartige Umwandlungen eine einfachere Erklärung an. Nach ihm beruht der scheinbare Widerspruch gegen unsere Strukturtheorie, welchen derartige Reactionen bieten, auf der unrichtigen Formulirung unserer Reactionsgleichungen. Einige Beispiele werden dies verdeutlichen.

Wenn z. B. auf Thiacetanilid Aetznatron einwirkt, so müssen wir unter Benützung der üblichen Formulirung folgenden Reactionsverlauf erwarten:

$$C_6H_5 . NH . CS . CH_3 + Na\,OH = C_6H_5 . NNa . CS . CH_3 + H_2O.$$

Nun entsteht aber eine Natriumverbindung, der nach ihren Umsetzungen die Formel $C_6H_5 . N = C \begin{cases} CH_3 \\ S\,Na \end{cases}$ zukommt und man ist daher genöthigt, eine während der Reaction vor sich gegangene Umlagerung des Thiacetanilids in ein Isomeres $C_6H_5 . N = C \begin{cases} CH_3 \\ SH \end{cases}$ anzunehmen.

Nun ist aber zu bedenken, dass nach den neuen, hauptsächlich von *Arrhenius* entwickelten Theorien über die Natur von Lösungen von Electrolyten, in einer Lösung von Aetznatron dieser Körper als Electrolyt zum Theil wenigstens in seine Jonen, N_a und OH gespalten ist. Darum müssen wir die Reactionsgleichung und ihren Verlauf folgendermassen formuliren:

$$C_6H_5 . NH . CS . CH_3 + N_a + OH = C_6H_5 . N - CS\,N_a . CH_3 + H . OH$$

Das Natrium wird auf den elektronegativen Schwefel einwirken und das Hydroxyl auf den positiven Wasserstoff.

Wenn Silbernitratlösung auf eine alkoholische Lösung

von Phenylthiurethan einwirkt, so erwarten wir nach unserer gewohnten Anschauung den folgenden, den Thatsachen nicht entsprechenden Reactionsverlauf:

$$C_6H_5 . NH . CS . OC_2H_5 + Ag NO_3 =$$
$$C_6H_5 . N Ag . CS . OC_2H_5 + HNO_3$$

In Wirklichkeit haben wir aber in einer Lösung von Silbernitrat die Existenz der freien Jonen derselben, Ag und NO_3, anzunehmen. Die Umsetzung geht daher folgendermassen vor sich:

$$C_6H_5 . NH . CS . OC_2H_5 + Ag + NO_3 =$$
$$C_6H_5 . N = CS Ag . OC_2H_5 + H + NO_3$$

Man ist daher berechtigt, folgenden Satz aufzustellen:

Atomverschiebungen, welche bei der Umsetzung tautomerer Verbindungen mit gelösten Elektrolyten vor sich gehen, werden hervorgerufen durch die in der Lösung enthaltenen freien Jonen der letztern.

Nach den in Obigem entwickelten Gesichtspunkten sind die Bedingungen gegeben, unter welchen eine Constitutionsbestimmung von tautomeren Verbindungen möglich ist. Die Anwendung von Lösungen von Elektrolyten ist auszuschliessen. Aber auch Körper, wie Wasser, Alkohol, Essigsäureanhydrid etc. werden möglichst zu vermeiden sein; denn die Entstehung intermediärer Anlagerungsproducte derselben an die tautomeren Körper ist, wenn auch nicht nachweisbar, doch immerhin möglich. Auch muss man für die Constitutionsbestimmung nur solche Reactionen wählen, bei denen keine Nebenproducte entstehen, welche verändernd einwirken können. Eine Reaction z. B., bei welcher eine Halogenwasserstoffsäure abgespalten wird, ist unbrauchbar, denn sobald nur einige wenige Moleküle Säure gebildet sind, können diese den ganzen übrigen Theil des tautomeren Körpers umlagern.

Dasjenige Reagens, das wohl alle diese Bedingungen erfüllen dürfte, ist das Phenylisocyanat $C_6H_5.NCO$. Unter Anwendung desselben ist es gelungen, die Constitution der gemischten Diazoamidokörper, welche die Eigenschaft der Tautomerie im hohen Maasse zeigen, aufzuklären.[1])

Herr Prof. *Goldschmidt* hat mich daher veranlasst, die Einwirkung dieses Körpers auf andere tautomere Verbindungen zu studiren und ihre Constitution aufzuklären. Der Untersuchung wurden unterworfen: Succinylobernsteinsäureester und einige seiner Derivate, Phoroglucin und Phoroglucintricarbonsäureester, Thiocarbanilid, Lutidon, Carbostyril und Isatin.

a) Succinylobernsteinsäureester.

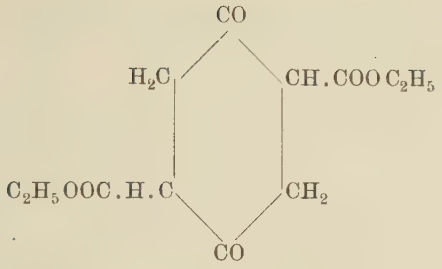
Dieser Körper wurde aus dem Bernsteinsäureaethylester nach dem Verfahren von *Herrmann*[2]) dargestellt. Der Bernsteinsäureester wurde mit granulirtem Natrium unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol angesetzt und längere Zeit stehen gelassen, wobei sich Wasserstoff im Anfang sehr heftig, dann aber nach und nach langsamer entwickelte. Das entstandene Product wurde in kleinen Portionen in verdünnte Salzsäure eingetragen; hierbei schied sich der Succinylobernsteinsäureaethylester aus.

Diese Verbindung erscheint nach ihren Reactionen bald als Diketohexamethylendicarbonsäureester:

---

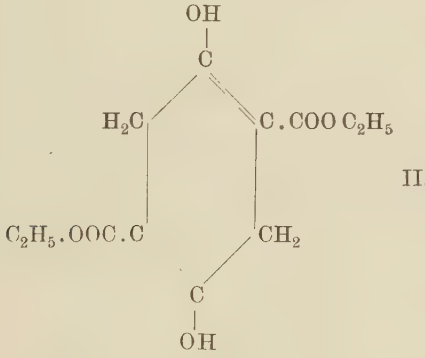
[1]) *Goldschmidt* und *Holm*, Ber. XXI, 1016; *Goldschmidt* und *Molinari*, Ber. XXI, 2557.

[2]) Ann. 211, 306.



I.

bald als Dioxydihydroterephtalsäureester:



II.

Eine Einwirkung von Phenylcyanat kann nur dann eintreten, wenn dem Körper die Formel II zukommt; im andern Fall kann er nicht reagiren.

Die Einwirkung des Cyanats (2 Moleküle Cyanat auf 1 Molekül Succinylobernsteinsäureester) habe ich unter folgenden Bedingungen angestellt:

1) Der Ester wurde mit Phenylcyanat und Benzol mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht; er blieb hierbei unverändert.

2) Dieselbe Mischung wurde in ein Rohr eingeschmolzen und in der Wasserbadkanone erhitzt; keine Einwirkung.

3) Erhitzen der Mischung auf 150°. Keine Einwirkung.

4) Erhitzen auf 200°. Hiebei trat unter Schwarzfärbung

totale Zersetzung des Esters ein; das Phenylcyanat war wenigstens theilweise noch vorhanden.

Da, wie weiter unten gezeigt wird, der Dichlor- und Dibromhydrochinondicarbonsäureester, mit Phenylcyanat, ohne Lösungsmittel zusammengebracht, schon bei 100° reagiren, dagegen aber bei Anwesenheit von Benzol die Reaction bei dieser Temperatur nicht eintritt, so habe ich

5) Succinylobernsteinsäureester mit Phenylcyanat bei Ausschluss von Benzol im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt. Auch hier fand keine Einwirkung statt.

6) Dieselbe Mischung wurde auf 120° erhitzt. Keine Einwirkung.

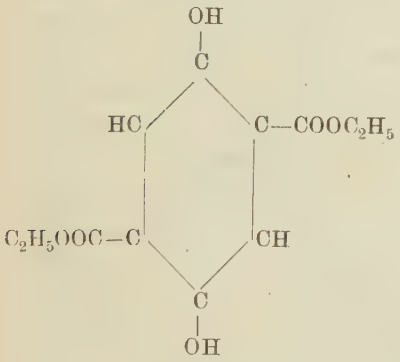
Dass die so charakteristische Phenylcyanatreaction für die Hydroxylgruppen nicht eintrat, spricht für die Auffassung dieses Körpers als Diketohexamethylendicarbonsäureaethylester, so weit man eben aus Versuchen mit negativem Erfolg Schlussfolgerungen ziehen kann.

b) Chinondihydrodicarbonsäureester.

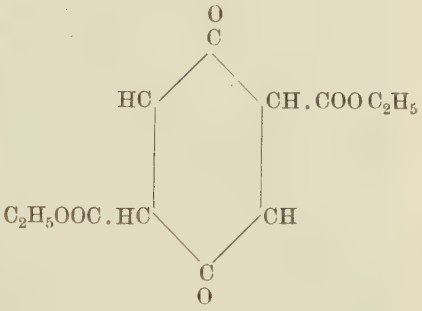
Die Darstellung dieser Verbindung geschah nach den Angaben von *Herrmann*[1]) folgendermassen: Fein gepulverter Succinylobernsteinsäureester wird in der 10fachen Menge von absolutem Alkohol suspendirt; in diese Suspension leitet man Bromdämpfe zur Oxydation des Esters ein. Es entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher nach dem Abfiltriren nach gewisser Zeit gelbe Blättchen des Chinondihydrodicarbonsäureesters auskrystallisiren.

[1]) Ann. 211, 327.

Diese Verbindung kann eine von den zwei folgenden Formeln besitzen:



I.



II.

Wenn die Formel I dem Körper zukommt, so ist er Dioxyterephtalsäureester und muss mit zwei Molekülen Phenylcyanat reagiren, im andern Fall, wenn ihm die Formel II zukäme, kann man keine Reaction mit Phenylcyanat erwarten.

Meine Versuche hierüber, bei denen ich stets zwei Moleküle Phenylcyanat auf ein Molekül Ester einwirken liess, hatten folgende Ergebnisse:

1) Beim Erhitzen der Benzollösung unter Rückfluss trat keine Reaction ein.

2) Beim Erhitzen auf 120° keine Einwirkung.

3) Die Temperatur wurde successive auf 150°, 200°, 250° gesteigert; trotz langem Erhitzen wurde stets unveränderter Ester und unverändertes Cyanat vorgefunden.

4) Beim Erhitzen ohne Benzol auf 100° im Rohr war keine Reaction eingetreten.

5) Beim Erhitzen auf 120° unter denselben Bedingungen keine Einwirkung.

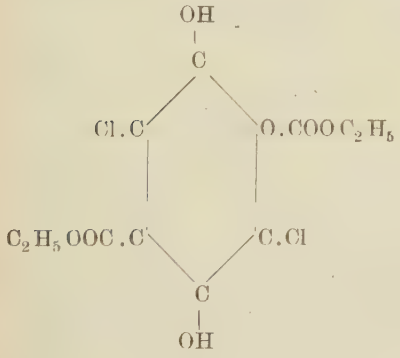
Diese Versuche sprechen gegen die Formel I, sie scheinen vielmehr für die Ketonformel zu sprechen. Freilich ist die Beweiskraft eines negativen Resultates eine geringere. Aber einerseits, wie gleich gezeigt wird, reagiren nahe Verwandte dieser Verbindung sehr leicht mit Cyanat, anderseits sind die Hauptargumente, die man für die Dioxyterephtalsäureformel anführt, auch negativ, nämlich die Unfähigkeit, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu reagiren. Ein Argument freilich, das man für die Chininformel des Chinonhydrodicarbonsäureesters angeführt hat, ist durch meine Untersuchungen hinfällig geworden. Man hat nämlich die gelbe Farbe des Esters als Beweis für die Chinonnatur herangezogen. Aber, wie weiter mitgetheilt wird, hat es sich gezeigt, dass der Tetraoxyterephtalsäureester, $C(OH)_4(COOC_2H_5)_2$, trotz seiner gelben Farbe, kein Chinonderivat ist. Man kann also demnach aus dem Gefärbt- oder Nichtgefärbtsein einer Verbindung keine Schlüsse auf ihre Constitution ziehen.

c) Dichlorhydrochinondicarbonsäureester.

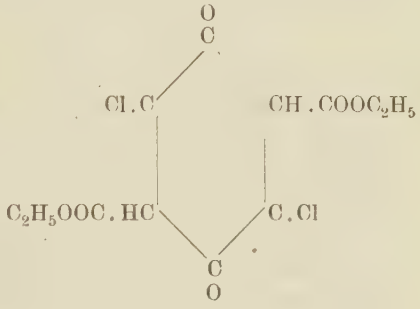
Dieser Ester wurde nach den Angaben von *Hantzsch* und *Zeckendorf*[1]) auf folgende Weise dargestellt: Man leitet in eine Suspension des Chinondihydrodicarbonsäureesters Chlor ein. Die Flüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit, die Theilchen des festen Körpers aber nach längerm Einleiten grüngelb. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Derselbe ist der Dichlorchinondicarbonsäureester $C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2O_2$, und schmilzt bei 195°. Dieser wird dann in warmem Eisessig

[1]) Ber. XV, 2100.

gelöst und mit Zinkstaub reducirt. Nach dem Abfiltriren und Abkühlen der Lösung krystallisiren dünne, sternförmig gruppirte Nadeln aus. Um auch die letzten Partien des Körpers zu gewinnen, wird der Zinkstaub mit Aether ausgewaschen. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 123° und ist der Dichlorhydrochinondicarbonsäureester. Der Ester ist bekanntlich im festen Zustande farblos; wenn er aber geschmolzen ist, hat er grüne Farbe; gerade so ist die Farbe seiner Lösungen in den meisten Lösungsmitteln grünlich. Darum, weil der Körper in zwei verschiedenen Modificationen von verschiedener Farbe auftritt, war es von Interesse zu prüfen, ob diese beiden Modificationen auch von verschiedener Constitution seien. Nach der Hypothese von *Hantzsch* und *Herrmann*[1]) soll die ungefärbte und die gefärbte Modification die folgenden beiden Constitutionsformeln besitzen:



I.



II.

Die farblose Modification soll ein echtes Benzolderivat sein (Formel I), die gefärbte hingegen ein Chinonderivat (Formel II).

Eine Einwirkung von Phenylcyanat ist nur dann möglich, wenn dem Körper die Formel I zukommt, wie sie für die ungefärbte Modification angenommen wird.

---

[1]) Ber. XX. 2801.

Bei meinen ersten Versuchen wurde der Dichlorester (1 Mol.) mit Phenylcyanat (2 Mol.) und etwas Benzol auf 150° erhitzt. Im Rohr befand sich nach mehrstündigem Erhitzen ein farbloser, in Benzol unlöslicher, krystallinischer Körper. Dieser wurde durch Auskochen mit Benzol und durch Waschen mit Alkohol und Wasser gereinigt. So stellte er ein weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 195° vor. (Zu bemerken ist, dass ich mitunter den Schmelzpunkt einige Grade niedriger fand; doch halte ich 195° für richtig.) Der Analyse zufolge war es der

Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäureaethylester,

$C_6Cl_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$.

I. 0,1711 gr. gaben 8,2 cc feuchten Stickstoff bei 22° und 719 mm Druck.

II. 0,1468 gr. gaben 0,0737 gr. Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{26}H_{22}Cl_2N_2O_8$
N	5,13	—	4,99 Proc.
Cl	—	12,42	12,66 „

Beim Kochen mit Natronlauge verhielt sich diese Verbindung entsprechend der oben angegebenen Formel. Sie löste sich nach und nach mit gelbgrüner Farbe, indem Anilin abgespalten wurde. Beim Ansäuern der Flüssigkeit schied sich ein gelber Körper aus, der beim Trocknen bei 100° weiss wurde. Durch diese und andere Eigenschaften erwies sich dieser Körper als Dichlorhydrochinondicarbonsäure, die nach den Angaben von *Hantzsch* und *Zeckendorf* ein gelbes Hydrat liefert, welches bei 100° in die farblose, wasserfreie Säure übergeht. Die Zersetzung geschah demnach nach folgender Gleichung:

$$C_6Cl_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2 + 4H_2O =$$
$$C_6Cl_2(OH)_2(COOH)_2 + 2C_2H_5.OH + 2C_6H_5.NH_2 + 2CO_2.$$

Um die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Reaction des Phenylcyanats auf den gechlorten Ester vor sich geht, untersuchte ich die Einwirkung auch bei andern Temperaturen, als bei 150°. Dabei zeigte es sich, dass sich die Ausbeute an dem Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäureester mit steigender Temperatur verschlechterte.

Auch Erniederigung der Temperatur war nicht vortheilhaft. Lässt man Phenylcyanat auf den gechlorten Ester bei Anwesenheit von etwas Benzol, so wie bei dem zuerst beschriebenen Versuche, im Einschmelzrohr bei 100° einwirken, so wird keine Einwirkung erzielt. Von dem Körper $C_6Cl_2(O\,CO\,NH\,C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$ entsteht gar nichts.

Ferner erkannte ich bei weiteren Versuchen, dass auch die Menge des als Verdünnungsmittel angewandten Benzols Einfluss auf die Bildung des Einwirkungsproductes hat. Wenn bei 150° nur wenig Benzol vorhanden ist, erfolgt Einwirkung, wenn aber grosser Ueberschuss angewandt wird, so tritt gar keine ein. Das zeigte sich bei folgendem Versuche:

Ich erhitzte eine in der Kälte gesättigte Lösung des gechlorten Esters in Benzol mit Phenylcyanat auf 150°; es entstand dabei nichts von dem Körper $C_6Cl_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2\,COOC_2H_5)_2$. Auch bei höheren Temperaturen trat keine Einwirkung ein.

Wird das Benzol ganz weggelassen, wirken also Ester und Cyanat ohne Verdünnungsmittel aufeinander, so erfolgt schon bei niedriger Temperatur eine Reaction. Als die beiden Componenten im gleichen Verhältniss wie vorher in der Wasserbadkanone erhitzt wurden, fand sich im Rohr neben unangegriffenen Substanzen in ziemlicher Menge Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäureester vor. Letzterer wurde durch seine Eigenschaften und Analyse sichergestellt.

0,1928 gr. gaben 9,3 cc feuchten Stickstoff bei 16° und 727 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
N 5,38	4,99 Proc.

So war also bei Einhalten von sonst gleichen Bedingungen bei Abwesenheit des Verdünnungsmittels Reaction eingetreten, wo die Anwesenheit von verhältnissmässig wenig Benzol die Einwirkung verhindert.

Der Einfluss der Temperatur und des Verdünnungsmittels auf die Bildung des Einwirkungsproductes wird durch die folgende kleine Tabelle erläutert:

Temperatur	Kein Benzol	Wenig Benzol	Viel Benzol
100°	Einwirkung	Keine Einwirkung	
150°		Einwirkung	Keine Einwirkung
200°		Sehr geringe Einwirkung	Keine Einwirkung

Je weniger Benzol vorhanden ist, desto leichter tritt die Reaction ein. Als günstigste Temperatur hat sich 150° herausgestellt. Bei 200° tritt überhaupt fast gar keine Reaction ein; bei 100° nur bei völliger Abwesenheit von Benzol.

Betrachtet man meine Versuchsergebnisse unter dem Gesichtspunkte der Hypothese von *Hantzsch* und *Herrmann*, so scheint für dieselbe namentlich der Verlauf der Versuche bei 100° zu sprechen. Die Aufhebung der Reaction auf Zusatz von Benzol liesse sich so deuten, dass der Ester beim Lösen in Benzol in die grüne Chinonmodification (Formel II) übergeht und dadurch unfähig wird, mit Phenylcyanat zu reagiren. Hingegen stimmt damit nicht der Verlauf der Versuche bei 150° überein. Bei dieser Temperatur tritt Reaction ein, auch wenn etwas Benzol vorhanden ist. Selbst, wenn nicht die ganze Masse des Esters darin gelöst sein sollte, muss derselbe dennoch in der grünen Modification vorhanden sein, denn die Temperatur 150° liegt über dem Schmelzpunkte des Esters (123°). Bei 150° erfolgt demnach die für das

Vorhandensein von Hydroxylgruppen charakteristische Cyanatreaction, obgleich sich der Ester im flüssigen Aggregatszustand befindet, in welchem ihm der grünen Farbe wegen die Chinonformel zugeschrieben wird.

Indess könnte man dagegen einwenden, dass vielleicht bei höherer Temperatur die in der Lösung existirende Chinonmodification in die Hydrochinonmodification übergehe: Dies liess sich prüfen, denn wenn wirklich zwei derartige Modificationen bestehen, muss ein derartiger Uebergang durch ein Farbloswerden der ursprünglichen grünen Lösung zu merken sein. Daher habe ich eine in ein dickwandiges Röhrchen eingeschlossene Benzollösung des Dichlorhydrochinondicarbonsäureesters im Anilindampf erhitzt. Die grüne Farbe verschwand aber dabei nicht. Da vielleicht bei 182° die Umwandlung noch nicht vollständig war, so erhitzte ich das Röhrchen mit dem Ester im Dampfe des Amylbenzoats, also auf 253°. Aber auch bei dieser Temperatur trat ein Verschwinden der grünen Farbe nicht ein.

Man hat demnach keine Veranlassung, eine Umwandlung einer Modification in die andere durch Erhöhen der Temperatur anzunehmen.

Nun ist noch die Frage zu beanworten, warum der Zusatz von Benzol das Eintreten der Reaction hindert, eventuell ganz aufhebt und warum sich bei höheren Temperaturen die Ausbeute verschlechtert.

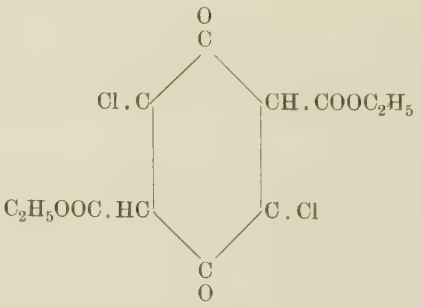
Die Ursache dieser Erscheinung liegt, wie ich gefunden habe, darin, dass die Verbindung $C_6Cl_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$ sehr leicht Dissotiation in den gechlorten Ester und Phenylcyanat erleidet. Ich habe diese Verbindung mit Benzol erhitzt. Bei 150° schien der Röhreninhalt unverändert, bei 180° war ein Theil des festen Körpers in Lösung gegangen und bei 200° war derselbe vollständig verschwunden. Die Flüssigkeit hatte eine gelbgrüne Färbung angenommen und zeigte in hohem Grade den stechenden Geruch des Phenylcyanats. Nachdem das Benzol verdunstet war, blieben die

charakteristischen, sternförmigen Krystalle des Dichlorhydrochinondicarbonsäureesters zurück. Daraus folgt, dass der Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäureesters beim Erhitzen mit Benzol nach der folgenden Gleichung zerfällt:

$$C_6Cl_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2 =$$
$$C_6Cl_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2 + 2\,C_6H_5.NCO.$$

Durch diese Betrachtung wird verständlich, warum bei höherer Temperatur die Ausbeute verschlechtert wird, warum Ueberschuss von Benzol die Reaction beeinträchtigt, und auch warum bei Abwesenheit von Benzol die Reaction eintreten kann, wo sie bei Anwesenheit desselben unter sonst gleichen Bedingungen ausbleibt.

Fasst man die von mir gefundenen Resultate zusammen, so wird man zu der Schlussfolgerung genöthigt, dass ein chemischer Unterschied zwischen dem festen, farblosen Dichlorhydrochinondicarbonsäureester und seiner gefärbten Lösung nicht nachweisbar ist. Trotz der grünen Farbe verhalten sich die Lösungen des Esters gerade, wie wenn sie einen hydroxylhaltigen Körper enthielten. Chemische Gründe für die Existenz einer Verbindung:



sind auch sonst nicht erbracht worden, da die charakteristischen Ketonreactionen bei dem gechlorten Ester versagen. Man hat daher den Dichlorhydrochinondicarbonsäureester, da er nur im Sinne einer Formel, der oben angeführten Formel I, reagirt, nicht mehr als tautomere Verbindung zu betrachten.

d) Dibromhydrochinondicarbonsäureester.

Dieser Körper wurde nach dem Verfahren von *Böniger*[1]) dargestellt. Man stellt den auf einer Uhrschaale ausgebreiteten Succinylobernsteinsäureester in einer Glasglocke über ein Gefäss, in welches man etwas mehr als die berechnete Menge Brom eingegeben hat. Unter Aufblähung und starker Entwicklung von Bromwasserstoff entfärbt sich das gelbe Ausgangsmaterial und ist nach 24 Stunden vollständig in ein farbloses Product umgewandelt. Zur Entfernung des allfällig noch anhaftenden Broms und des durch den gebildeten, natürlich grösstentheils entweichenden Bromwasserstoff angezogenen Wassers wird das Reactionsproduct nach dem Abpressen in verdünnter Natronlauge gelöst, dann mit Salzsäure ausgefällt. Der Schmelzpunkt des entstandenen Dibromhydrochinondicarbonsäureesters ist 157°.

Die Verbindung, die mit dem gechlorten Ester die grösste Aehnlichkeit im chemischen, wie auch physikalischen Verhalten besitzt, verhält sich auch dem Phenylcyanat gegenüber analog. Beim Erhitzen mit diesem Körper unter Zusatz von Benzol oder Ligroin auf 140° trat Reaction ein. Es bildete sich in nicht sehr reichlicher Menge Dicarbanilidodibromhydrochinondicarbonsäureester nach folgender Gleichung:

$$C_6Br_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2 + 2\ C_6H_5NCO = C_6Br_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2.$$

Diese Verbindung wird durch Auskochen mit Benzol und Waschen mit Alkohol gereinigt und bildet eine weisse, krystallinische Masse, die bei ca. 200° schmilzt. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{26}H_{22}Br_2N_2O_8$.

---

[1]) Ber. XXI. 1578.

I. 0,112 gr. gaben 5,1 cc feuchten Stickstoff bei 19° und 715 mm Druck.

II. 0,1178 gr. gaben 0,0688 gr. Bromsilber.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{26}H_{22}Br_2N_2O8$
N	4.91	—	4.31 Proc.
Br	—	24.85	24.62 „

Wenn höhere Erhitzungstemperaturen angewandt wurden, verschlechterte sich die Ausbeute noch mehr. Beim Versuch, eine gesättigte Benzollösung des gebromten Esters mit Cyanat zu erhitzen, zeigte es sich auch, dass bei keiner Temperatur eine Reaction eintrat. Wie beim gechlorten Ester, wurde auch hier gefunden, dass beim Erhitzen des Productes $C_{26}H_{22}Br_2N_2O8$ mit Benzol auf 150° keine Veränderung wahrzunehmen war, während bei 200° vollständige Dissociation in Ester und Cyanat wahrzunehmen war.

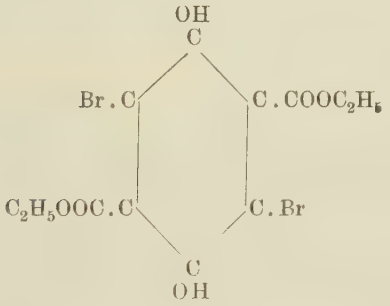
Bei vergleichenden Versuchen über den Einfluss des Lösungsmittels, die ganz analog wie bei der Chlorverbindung angestellt wurden, stellte es sich heraus, dass der gebromte Ester und Cyanat bei 100° nicht reagiren, wenn Benzol oder Ligroin zugegen ist. Wenn man sie aber ohne Lösungsmittel bei 100° aufeinander einwirken lässt, so erhält man in guter Ausbeute Dicarbanilidodibromhydrochinondicarbonsäureester, $C_6Br_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$, wie aus der Analyse des Reactionsproductes hervorging.

I. 0,2009 gr. gaben 9,3 cc feuchten Stickstoff bei 19° und 721 mm Druck.

II. 0,1362 gr. gaben 0,077 gr. Bromsilber.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{26}H_{22}Br_2N_2O8$
N	5,04	—	4,31 Proc.
Br	—	24,05	24,62 „

Diese Versuche zeigen, dass der gebromte Ester sich gegen Phenylcyanat wie der gechlorte Ester verhält. Gleich diesem muss er als Derivat des Dioxyterephtalsäureesters aufgefasst werden, folglich ist seine Constitution durch diese Formel



ausgedrückt.

e) Dioxychinondicarbonsäureester.

Dieser Körper wurde nach der Vorschrift von *Hantzsch* und *Löwy*[1]) dargestellt. Der Chinondihydrodicarbonsäureester wurde durch Stickstofftrioxyd in den Dioxychinondicarbonsäureester, $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ übergeführt. Das Stickstofftrioxyd wurde in eine alkoholische Lösung des Chinondihydrodicarbonsäureesters (30 Theile Alkohol auf 1 Theil Ester) so lange eingeleitet, bis eine herausgenommene

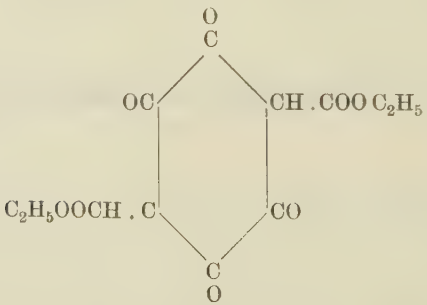
[1]) Ber. XIX, 26.

Probe sich nicht mehr mit Natronlauge violett färbte. Dann wurde das Stickstofftrioxyd durch Kohlensäure verdrängt. Nachher filtrirte ich die rothe Lösung ab und stellte sie ins Vaccuum über Schwefelsäure. Es krystallisirten gelbe Nadeln des Dioxychinondicarbonsäureesters vom Schmelzpunkt 151° aus.

Es lag bis jetzt noch kein Grund vor, bei diesem Körper Tautomerie anzunehmen. Immerhin habe ich sein Verhalten gegen Phenylcyanat geprüft.

Ich erhitzte diese Verbindung mit Phenylcyanat und Benzol successive bis 180°. Während bei niedrigen Temperaturen keine Einwirkung zu bemerken war, trat bei 180° dunkelfärbung, theilweise Verkohlung ein. Als ich Ester und Cyanat ohne Benzolzusatz erhitzte, wurde die gleiche Beobachtung gemacht. Es trat also unter 180° keine Reaction ein, und bei dieser Temperatur erfolgte Zersetzung.

Einen Schluss aus diesen Versuchen mit negativem Erfolg auf die Constitution der Verbindung zu ziehen, wäre voreilig. Es ist indessen immerhin möglich, dass ihr vielleicht statt der gewöhnlichen Formel die folgende, welche schon *Hantzsch* und *Herrmann*[1]) als möglich aufgestellt, zukommt:



Demnach wäre der Körper Dihydrodichinoyldicarbonsäureester.

---

[1]) Ber. XX, 2807.

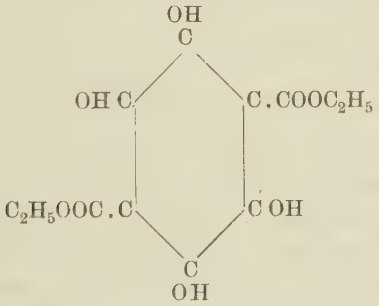
Im Anschluss an diese Versuche habe ich auch das Verhalten des Dioxychinons gegen Phenylcyanat geprüft. Ich verdanke dem Entdecker dieses Körpers, Herrn Prof. *Nietzki* in Basel, eine Probe desselben. Der Erfolg war genau derselbe wie beim Dicarbonsäureester. Unter 180° trat keine Reaction ein und bei dieser Temperatur erfolgte Zersetzung.

---

f) Tetraoxybenzoldicarbonsäureaethylester.

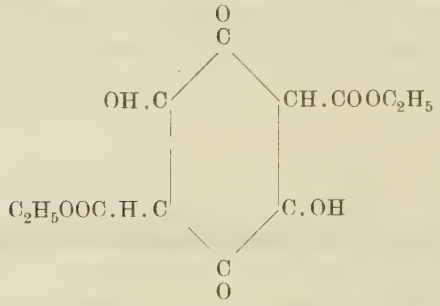
Die Darstellung dieses Körpers erfolgte nach der Vorschrift von *K. Löwy*[1]). Der Dioxychinondicarbonsäureester wurde fein zerrieben und in verdünnter Natronlauge gelöst. In der alkalischen Lösung wurde derselbe durch Schwefeldioxyd reducirt. Es bildete sich zuerst ein brauner Niederschlag, welcher wahrscheinlich ein Uebergangskörper ist. Derselbe verwandelte sich nach 24stündigem Stehen in die gelben Nadeln des Tetraoxybenzoldicarbonsäureesters. Nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform schmolz dieser bei 178°.

Zur Zeit, als ich die Untersuchung des Esters begann, galt er als tautomere Verbindung. Während einige Reactionen für die Auffassung als Tetraoxyterephtalsäureester



[1]) Ber. XIX, 2389.

sprachen, schienen andere die Chinonnatur desselben zu beweisen, so dass auch die Auffassung als Dioxychinondihydrodicarbonsäureester



berechtigt schien. Dass der Verbindung diese letztere Constitution zukäme, schien auch nach dem bekannten Erfahrungssatz, dass die Chinonderivate gefärbt, echte Benzolderivate hingegen farblos seien, aus ihrer intensiv gelben Farbe hervorzugehen.

Spätere Untersuchungen von *Böniger*[1]) zeigten aber, dass die Angaben über die Chinonreactionen des Esters auf Irrthum beruhen. Als einziges Argument für die Chinonnatur blieb demnach nur die Farbe.

Die Phenylcyanatreaction konnte darüber Aufschluss geben, ob die Auffassung als Tetraoxyterephtalsäureester oder als Dioxychinondihydrodicarbonsäureester die richtige sei. Im erstern Fall müsste 1 Molekül des Körpers mit 4 Molekülen Cyanat reagiren, im letztern nur mit 2 Molekülen.

Bei meinen ersten Versuchen erhitzte ich den Ester (1 Mol.) mit Cyanat (4 Mol.) ohne Zusatz eines Lösungsmittels auf 100°, 120° und 150°. Bei letzterer Temperatur war eine Einwirkung wahrzunehmen, doch war das Reactionsproduct nur in geringer Menge entstanden und stark verunreinigt.

[1]) Ber. XXI, 1284.

Ich setzte daher bei spätern Versuchen Benzol zu und erhitzte auf 170°, weil höhere Temperatur sich als schädlich erwies. Nach dieser Vorschrift sind einige der analysirten Präparate dargestellt. Später fand ich dann, dass das Benzol mit Vortheil durch Cloroform ersetzt werden kann, da der Ester in letzterm Lösungsmittel viel besser löslich ist.

Das Reactionsproduct wurde von der darüber befindlichen Flüssigkeit, die den noch unangegriffenen Ester und das unangegriffene Cyanat enthielt, durch Filtration getrennt, successive mit Benzol und Chlorotorm ausgekocht und schliesslich mit absolutem Aether gewaschen. So gereinigt, bildete es ein schön orangegelbes Pulver vom Schmelzpunkt 258—260°. In den meisten Lösungsmitteln war es unlöslich. Die Analyse ergab, dass es ein Tetracarbanilidotetraoxyterephtalsäureester war. Seine Entstehung wird durch die folgende Gleichung erläutert:

$$C_6(OH)_4(COO\,C_2H_5)_2 + 4\,C_6H_5NCO = C_6(O\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5)_4(COO\,C_2H_5)_2$$

Demnach reagirt der Ester mit 4 Molekülen Cyanat, nicht, wie bei Annahme der Chinonformel zu erwarten war, mit 2 Molekülen.

Die hier angeführten Analysen wurden mit Präparaten von 4 verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

I. 0,1462 gr. gaben 0,3262 gr. Kohlensäure u. 0,0557 gr. Wasser
II. 0,1600 „ „ 0,3751 „ „ „ 0,0613 „ „
III. 0,1429 „ „ 0,3294 „ „ „ 0,0457 „ „
IV. 0,1171 „ „ 0,2683 „ „ „ 0,0369 „ „
V. 0,1084 „ „ 6,8 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 728,5 mm Druck.
VI. 0,1538 „ gaben 10,0 cc feuchten Stickstoff bei 16,5° und 714 mm Druck.
VII. 0,1610 „ gaben 10,7 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 713 mm Druck.

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	62,38	63,94	62,92	62,48	—	—	—
H	4,33	4,25	3,55	3,50	—	—	—
N	—	—	—	—	7,30	7,09	7.13

	Berechnet für $C_6(HO)_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$	Berechnet für $C_6(O.CO.NH.C_6H_5)_4(COOC_2H_5)_2$
C	59,54	62.99
H	4,58	4.46
N	5,34	7.35

Die neue Verbindung spaltet beim Kochen mit Natronlauge Anilin ab, verhält sich also in dieser Beziehung wie andere Phenylcarbaminsäureester. Ein weiteres Spaltungsproduct konnte nicht isolirt werden, was bei der leichten Zersetzlichkeit des Tetraoxybenzoldicarbonsäureesters gegenüber Anilin nicht zu verwundern ist. Bei den Versuchen mit Benzol als Lösungsmittel fand ich, dass sich neben dem Tetracarbanilidokörper in kleinen Mengen noch ein zweites, in Benzol leicht lösliches Reactionsproduct gebildet hatte. Es erwies sich als stickstoffhaltig. Eine Stickstoffbestimmung ergab 7,41%. Demnach war der Körper nicht, wie ich Anfangs vermuthete, ein Dicarbanilidotetraoxybenzoldicarbonsäureester. Bei den Versuchen mit Chloroform konnte ich seine Entstehung nicht nachweisen.

Ich versuchte auch, wie sich der Tetraoxyester beim Erhitzen mit 2 Molekülen Cyanat verhalten würde. Bei zwei Versuchen, von denen der eine mit Benzol, der andere mit Chloroform als Lösungsmittel ausgeführt wurde, war das Resultat, dass sich neben sehr viel unverändertem Ausgangsmaterial ein Körper vorfand, der sich durch seine Eigenschaften und Stickstoffgehalt nicht von dem Tetracarbanilidotetraoxyterephtalsäureester unterschied. Ein Dicarbanilidoproduct hatte sich nicht gebildet.

Aus diesen Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass in dem Tetraoxyterephtalsäureester vier, untereinander gleichartige Hydroxylgruppen enthalten sind. Trotz der gelben Farbe ist die Verbindung ein echtes Benzolderivat. Der Satz, eine gefärbte Verbindung könne kein echtes Benzolderivat sein, wird aber besonders durch die Beobachtungen hinfällig, dass der Tetracarbanilidokörper selbst, der ja die Formel $C_6(OCONHC_6H_5)_4(COOC_2H_5)_2$ besitzen muss, gelb gefärbt ist. Es scheint, dass die Carboxyl-, resp. die Carbaethoxylgruppe sich der gleichfalls stark negativen Nitrogruppe analog verhält. Durch Einführung von Hydroxylen in einen carboxylhaltigen Benzolkern werden gefärbte Körper erzeugt, ebenso wie hydroxylirte Nitroverbindungen gefärbt sind. Nur scheint bei den Carboxylverbindungen eine grössere Anzahl von Hydroxylgruppen dazu nöthig zu sein.

g) Phloroglucin.

Das von mir verwendete Phloroglucin war aus dem käuflichen Product nach den Angaben von *Will*[1]) und *Herzig* und *Zeisel*[2]) bereitet worden.

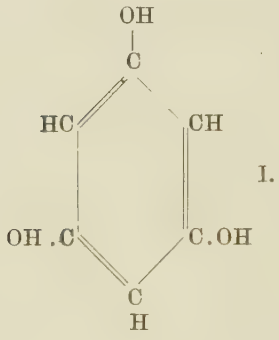
Ein Theil Phloroglucin und $4^1/_2$ Theile Kaliumbicarbonat wurden in Wasser gelöst und eine Zeit lang gekocht. Dann wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und weiter gekocht. Nachdem sie einige Tage gestanden hatte, wurde abfiltrirt und dem Filtrat das Phloroglucin durch Aether

[1]) Ber. XVIII. 1328.

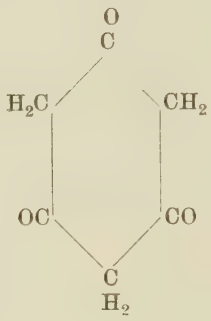
[2]) Monatshefte für Chemie, 1888, 882

entzogen, nach dessen Verdunstung das reine Product hinterbleibt. Mit so gereinigtem Phloroglucin wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Dem Phloroglucin, das sowohl Phenol- wie auch Ketonreaction zeigt, ist eine von den beiden folgenden Formeln zuzuschreiben:



I.



II.

Als dreiwerthiges Phenol muss das Phloroglucin mit drei Molekülen Phenylcyanat reagiren können; ist es dagegen ein Triketon, so ist eine Reaction nicht zu erwarten.

1 Molekül getrocknetes Phloroglucin wurde mit drei Molekülen Phenylcyanat und etwas Benzol im Einschmelzrohr erwärmt. Eine Reaction trat erst bei 200° ein. Aus der entstandenen klaren Lösung wurde das Einwirkungsproduct mit Ligroin gefällt. Zur weitern Reinigung wurde der Niederschlag nochmals in Benzol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und neuerdings mit Ligroin gefällt. Die ganze Operation wurde nochmals wiederholt. So wurde ein schwach gelblich gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 123° erhalten. Nach den mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführten Analysen war der Körper der normale Triphenylcarbaminsäurephloroglucinester oder Tricarbanilidophloroglucin $C_6H_3(O.CO.NH.C_6H_5)_3$.

I. 0,1901 gr. gaben 0,4677 gr. Kohlensäure u. 0,0644 gr. Wasser
II. 0,1674 „ „ 0,4139 „ „ „ 0,0746 „ „
III. 0,1385 „ „ 0,3393 „ „ „ 0,0612 „ „
IV. 0,2192 „ „ 18,2 cc feuchten Stickstoff bei 25° und 720 mm Druck.
V. 0,0972 „ gaben 7,9 cc feuchten Stickstoff bei 17,5° und 717,5 mm Druck.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{27}H_{21}N_3O_6$
C	67,07	67,44	66,82	—	—	67,08 Proc.
H	3,76	4,95	4,18	—	—	4,35 „
N	—	—	—	8,71	8,80	8,69 „

Das Phloroglucin reagirt demnach bei Ausschluss von umlagernden Substanzen als Trihydroxylderivat, ihm kommt daher die Formel I zu.

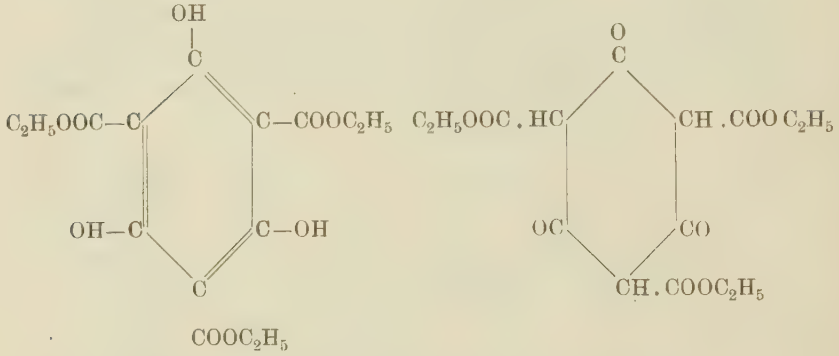
h) Phloroglucintricarbonsäureester.

Dieser Ester wurde nach der Vorschrift von *Baeyer*[1]) aus Malonsäureaethylester dargestellt.

Analog dem Phloroglucin selbst reagirt auch der Triaethylester seiner Tricarbonsäure bald als Phenol, bald als Keton. Für die Phenolformel spricht die Löslichkeit in Alkalien und hauptsächlich das von *Bally*[2]) dargestellte Triacetylderivat; für die Ketonformel die Bildungsweise aus Malon-

[1]) Ber. XVIII, 3457.
[2]) Ber. XXI, 1766.

säureester und die Existenz eines Trioxims[1]). Um eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln



zu treffen, wurde der Körper der Phenylcyanatreaction unterworfen. Der Ester (1 Mol.) wurde mit Phenylcyanat (3 Mol.) und Benzol auf 200° erhitzt. Aus der Lösung wurde das Reactionsproduct mit Ligroin ausgefällt und durch wiederholtes Lösen in Benzol, Kochen der Lösung mit Thierkohle, Fällen mit Ligroin und endlich durch Auskochen mit absolutem Aether gereinigt. So wurde ein gelbliches Pulver gewonnen, das sich bei 155° zu zersetzen begann und bei 195° geschmolzen war. Der Analyse zufolge war die Verbindung $C_6(COOC_2H_5)_3(O.CO.NH.C_6H_5)_3$: Tricarbanilidophloroglucintricarbonsäureester, entstanden.

I. 0,1327 gr. gaben 0,3026 gr. Kohlensäure und 0,0507 gr. Wasser.

II. 0,1749 gr. gaben 9,7 cc feuchten Stickstoff bei 19,5° und 715 mm Druck.

III. 0,1081 gr. gaben 5,7 cc feuchten Stickstoff bei 19° und 731 mm Druck.

IV. 0,1626 gr. gaben 8,4 cc feuchten Stickstoff bei 16,5° und 713 mm Druck.

---

[1]) *Bally*, l. c.

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{36}H_{33}N_3O_{12}$
C	62,19	—	—	—	61,80 Proc.
H	4,24	—	—	—	4,72 „
N	—	5,97	5,80	5,69	6,01 „

Dass die entstandene Verbindung wirklich die oben angegebene Formel besitzt, ging aus ihrem Verhalten beim Kochen mit starker Natronlauge hervor. Dabei fand Abspaltung von Anilin statt, während sich in der alkalischen Flüssigkeit Phloroglucin nachweisen liess. Die Spaltung war demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6(COOC_2H_5)_3(O.CO.NH.C_6H_5)_3 + 6H_2O = 3C_6H_5.NH_2 + 6CO_2 + 3C_2H_5OH + C_6H_3(OH)_3$$

Es geht aus unsern Versuchen also für Phloroglucintricarbonsäureester die Formel $C_6(OH)_3(COOC_2H_5)_3$ hervor.

Im Anschluss an die oben angeführten Constitutionsbestimmungen, bei denen es sich um die Entscheidung zwischen Phenol- und Ketonformel handelte, wurde noch das

i) Thiocarbanilid

auf seine Constitution geprüft.

Nach den Bildungsweisen des Körpers schreibt man ihm die Formel $CS(C_6H_5NH)_2$ (I) zu. Aus den Ergebnissen der Einwirkung der Halogenalkyle aber sollte seine Constitution

durch die Formel $C\begin{cases}=NC_6H_5\\ -SH\\ -NHC_6H_5\end{cases}$ ausgedrückt sein. Aehnliches gilt von allen schwefelhaltigen Verbindungen, in denen die Gruppe – CS NH — angenommen wird. Sie alle verhalten sich Halogenalkylen gegenüber, als enthielten sie den Complex $-C\begin{cases}=N-\\ -SH\end{cases}$. Die aus ihnen gewonnenen Alkylsubstitutionsproducte besitzen nämlich unzweifelhaft die durch die Formel $-C\begin{cases}=N-\\ -SR\end{cases}$ ausgedrückte Constitution.

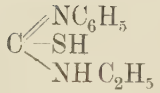
Um die Constitution des Thiocarbanilids unbeirrt von dem störenden Einfluss von Wasser und wasserähnlich wirkenden Substanzen zu bestimmen, schien wiederum Phenylcyanat ein geeignetes Mittel. Dass es auf die Gruppe $-NHC_6H_5$ nicht einwirken würde, war nach der Analogie des Diphenylharnstoffes anzunehmen. Wenn aber im Thiocarbanilid die Gruppe — SH enthalten ist, so wäre eine Einwirkung auf diese wahrscheinlich. Zunächst musste festgestellt werden, ob wirklich die Sulfhydratgruppe dem Hydroxyl analog wirke.

Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Phenylcyanat auf Aethylmercaptan geprüft. Die beiden Körper, (gleiche Mol.) wurden einige Stunden auf 100° erhitzt. Im Rohr fand sich ein dicker Syrup, der beim Reiben mit einem Glasstab zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Wie die Untersuchung ergab, hatte sich Phenylcarbaminthiaethyl $C_6H_5NH.CO.S.C_2H_5$, gebildet. Der neue Körper zeigte alle Eigenschaften dieser Verbindung, wie sie *Will*[1]) angibt. Seine Entstehung ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

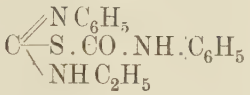
$$C_6H_5NCO + C_2H_5.SH = C_6H_5NH.CO.SC_2H_5$$

Damit war nachgewiesen, dass die Gruppe — SH analog dem Hydroxyl mit Phenylcyanat reagirt. Wenn dem Thiocarbanilid wirklich die Formel

[1]) Ber. XV, 339.



zukäme, so war zu erwarten, dass es mit Phenylcyanat eine Verbindung



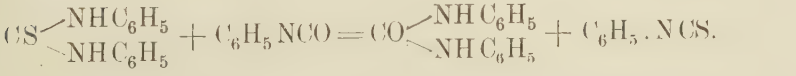
geben würde. Thiocarbanilid wurde mit Phenylcyanat und Benzol eingeschmolzen. Bei niedrigen Temperaturen trat keine Reaction ein. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° aber zeigte sich in sofern eine Veränderung, als sich aus der klaren Lösung reichlich weisse Krystalle ausgeschieden hatten. Dieselben erwiesen sich durch den Schmelzpunkt 237°, durch Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse und Analyse als Diphenylharnstoff $CO(NHC_6H_5)_2$.

0,1669 gr. gaben 20,5 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$
N	= 13.49	13.21 Proc.

Die Benzollösung wurde eingedampft; dabei hinterblieb ein Oel, das alle Eigenschaften des Phenylsenföls zeigte. Es wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und dann zur weitern Agnosirung durch Einwirkung des Anilins in Thiocarbanilid verwandelt.

Demnach war die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:



Ein direkter Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff schien unwahrscheinlich, vielmehr war die Reaction wohl so

verlaufen, dass das gelöste Thiocarbanilid bei der Temperatur von 180° schon in Anilin und Phenylcyanat zerfiel. Ersteres vereinigt sich dann mit Phenylcyanat zu Diphenylharnstoff. Zur Prüfung dieser Ansicht wurde Thiocarbanilid mit Benzol und p-Tolylcyanat auf 180° erhitzt. Dabei resultirte, wie erwartet war, p-Tolylphenylharnstoff und Phenylsenföl; die Reaction war demnach nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$CS\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + C_7H_7NCO = CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHC_7H_7\end{matrix} + C_6H_5.NCS$$

Der Tolylphenylharnstoff zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 211°; auch die Analyse stimmte darauf:

0,2288 gr. gaben 27,1 cc feuchten Stickstoff bei 20,5° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$
N	12,76	12,38 Proc.

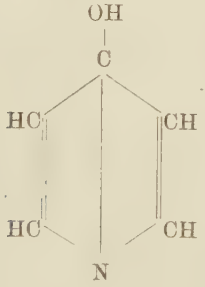
Eine additionelle Vereinigung von Thiocarbanilid und Phenylcyanat tritt, wie aus unsern Versuchen hervorgeht, nicht ein, was gegen die Formel

$$C\begin{matrix}\diagup NC_6H_5\\ \diagup SH\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

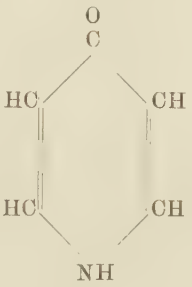
spricht. Vielmehr zeigt der leichte Uebergang von Thiodiphenylharnstoff in Diphenylharnstoff wieder, dass zwischen den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen vollständige Analogie besteht.

Zu den tautomeren Verbindungen zählen auch die α- und γ-Oxypyridine und Oxychinoline. Nach den Reactionen dieser

Körper scheint es unsicher, ob in ihnen die Gruppen CO und NH oder C(OH) und Nitrilstickstoff enthalten sind. So ist z. B. für das Oxypyridin trotz aller damit angestellten Versuche nicht erwiesen, welche von beiden Formeln



I.



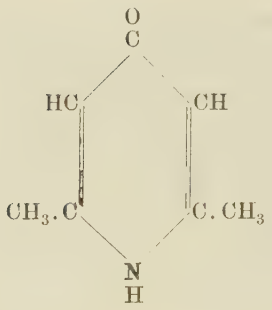
II.

demselben zuzuschreiben ist.

Die Phenylcyanatreaction schien auch in diesem Fall Aufschluss geben zu können. Bei der Einwirkung auf Pyridon z. B. sollte, wenn die Formel I richtig ist, ein Phenylcarbaminsäureester, $C_5H_4(OCONHC_6H_5)N$ entstehen; kommt hingegen dem Körper Formel II zu, so musste sich eine Art Harnstoff $C_5H_4ON.CONHC_6H_5$ bilden. Indessen haben meine Versuche ergeben, dass auf derartige Oxypyridine und Oxychinoline das Phenylcyanat gar nicht in normaler Weise einwirkt. Es findet nämlich nicht, wie sonst bei der Einwirkung dieses Körpers eine Addition statt, sondern die Reaction erfolgt unter Abspaltung von Kohlensäure. Im Folgenden gebe ich meine Versuche, die ich mit α-α'-Lutiton und mit Carbostyril ausgeführt habe.

α-α'-Lutidon.

Diese Verbindung, welcher die Formel



zugeschrieben wird, habe ich nach den Angaben von *Haitinger*[1]) aus Dehydracetsäure bereitet:

Diese Säure wurde mit concentrirter, wässeriger Ammoniaklösung eingeschmolzen und die Mischung in der Wasserbadkanone erhitzt. Nach einiger Zeit löste sich alles auf. Diese Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft und bei 120° getrocknet. Dann wurde die Masse gepulvert und aus einer Retorte destillirt.

Wasserfreies Lutidon (1 Mol.), Phenylcyanat (1 Mol.) und Benzol wurden mehrere Tage lang auf 100° erhitzt. Dabei war wahrzunehmen, dass nach und nach das Lutidon in Lösung ging. Rascher löste sich dasselbe auf, wenn die Mischung auf 150° erhitzt wurde. In beiden Fällen war in den Röhren sehr starker Druck. Der Röhreninhalt wurde eingedampft, der Rückstand mit Aether behandelt, wobei nur wenig ungelöst blieb und die aetherische Lösung verdunstet. So wurden grosse, tafelförmige Krystalle erhalten, die mehrmals aus Benzol umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 144°. Die Analyse zeigte, dass ein Körper von der Formel $C_{13}H_{14}N_2$ vorlag.

I. 0,1653 gr. gaben 0,4754 gr. Kohlensäure u. 0,1049 gr. Wasser
II. 0,1302 „ gaben 17,2 cc feuchten Stickstoff bei 23° und 722 mm Druck.

---

[1]) Ber. XVIII, 425.

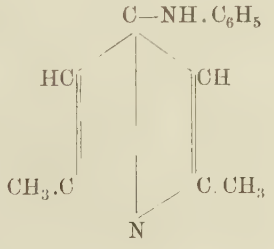
III. 0,1313 gr. gaben 17,6 cc feuchten Stickstoff bei 24,5° und 720 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{13}H_{14}N_2$
C	78,43	—	—	78,79 Proc.
H	7,4	—	—	7,07 „
N	—	14,12	14,14	14.14 „

Der Körper zeigte starke basische Eigenschaften; aus der Lösung in Salzsäure fällte Platinchlorid einen aus feinen gelben Nadeln bestehenden Niederschlag aus, der zuerst bei 204°, nach dem Umkrystallisiren und Trocknen bei 229° schmolz.

	Gefunden	Berechnet für
		$(C_{13}H_{14}N_2 . HCl)\,Pt\,Cl_4$
Pt	24.20	24,13 Proc.

Die Verbindung $C_{13}H_{14}N_2$ ist jedenfalls identisch mit dem Phenylamidolutidon von *Conrad* und *Epstein*[1]), welches nach seiner Bildungsweise aus Chlorlutidon und Anilin unzweifelhaft die Formel



besitzt. Zwar stimmen die Schmelzpunkte der freien Base und des Platinsalzes, wie sie *Conrad* und *Epstein* angegeben.

[1]) Ber. XX, 165.

nicht ganz mit den von mir gefundenen Zahlen überein, doch beruht dies wahrscheinlich auf einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung meines Präparates. Anderseits aber konnte ich an meiner Verbindung die von *Conrad* und *Epstein* angegebene Farbenreaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure wahrnehmen. Auch spricht für das Vorliegen von Phenylamidolutidin das analoge Ergebniss meiner Versuche mit Carbostyril.

Die Entstehung des Körpers erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_7H_9NO + C_7H_5NO = CO_2 + C_{13}H_{14}N_2.$$

Dass Phenylcyanat unter Kohlensäureabspaltung einwirkt, ist nichts Neues. *Kühn*[1]) hat beachtet, dass es mit Benzanilid, $C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$ unter Bildung von Benzenyldiphenylamidin, $C_6H_5.NH.C\begin{matrix}\diagup N.C_6H_5\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}$ und Abspaltung von Kohlensäure einwirkt. Er erklärt diese Reaction durch folgende Gleichung:

$$C_6H_5—C\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown O\end{matrix} + OC:N.C_6H_5 = CO_2 + C_6H_5—C\begin{matrix}\diagup CH.C_6H_5\\ \diagdown N.C_6H_5\end{matrix}$$

Darnach würde also die CO-Gruppe des Cyanats mit dem Carbonylsauerstoff austreten, und die Stelle dieses Sauerstoffatomes durch den Phenylimidrest $C_6H_5.N=$ besetzt.

In meinem Fall ist aber nicht dieser Rest, sondern der Rest $C_6H_5.NH—$ eingetreten. Wie das Wasserstoffatom an den Stickstoff gekommen ist, lässt sich vorläufig nicht sicher erklären. Einen Aufschluss über die Constitution des Lutidons hat die Einwirkung von Phenylcyanat nicht ergeben.

[1]) Ber. XVIII. 1476.

Carbostyril.

Das Carbostyril wurde nach dem Verfahren von *Erlenmeyer*[1]) dargestellt. Chinolin wurde mit der genügenden Menge concentrirter Chlorkalklösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach längerem Erhitzen trat die Reaction unter starkem Aufbrausen der Flüssigkeit ein. Nach Beendigung desselben wurde noch eine Viertelstunde erwärmt und dann abfiltrirt. Aus der Lösung krystallisirte Carbostyril aus, welches durch Kochen seiner Lösung mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Das Carbostyril wurde mit Phenylcyanat (gleiche Mol.) und Benzol auf 220° erhitzt. Bei niedrigerer Temperatur scheint keine Einwirkung zu erfolgen. In den Röhren war starker Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde eingedampft und dann mit wenig Benzol aufgenommen. Dabei blieb unangegriffenes Carbostyril zurück. Beim Eindunsten der Benzollösung schieden sich weisse Nädelchen ab, während in der Mutterlauge klebrige Schmieren zurückblieben. Die weisse Substanz, die basischen Charakter besass, wurde durch Lösen in Salzsäure, Filtriren der Lösung und Ausfällung mit Ammoniak von geringen Mengen nicht basischer Verunreinigungen getrennt und nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 150°. Die Analyse, die mit Präparaten mehrerer Darstellungen ausgeführt wurden, stimmten auf die Formel $C_{22}H_{17}N_3O$.

I. 0,1059 gr. gaben 0,2996 gr. Kohlensäure u. 0,0501 gr. Wasser
II. 0,1292 „ „ 0,3682 „ „ „ 0,0561 „ „
III. 0,1315 „ „ 0,3755 „ „ „ 0,0585 „ „
IV. 0,1273 „ „ 0,3611 „ „ „ 0,0592 „ „

[1]) Ber. XIX, 489.

V. 0,0729 gr. gaben 8,6 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 722 mm Druck.
VI. 0,1246 gr. gaben 14,4 cc feuchten Stickstoff bei 18° und 714 mm Druck.

	Gefunden						Berechnet für
	I	II	III	IV	V	VI	$C_{22}H_{17}N_3O$
C	77,14	77,71	77,87	77,36	—	—	77,87 Proc.
H	5,26	4,80	4,94	5,07	—	—	5.01 „
N	—	—	—	—	12,79	12,51	12,39 „

Da bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Carbostyril, so wie bei Lutidon, Auftreten starken Druckes in den Röhren beobachtet wurde, so war die Reaction offenbar ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung verlaufen. Wie aus der Analyse hervorgeht, war aber nicht wie beim Lutidon, ein sauerstofffreier Körper von der Formel $C_{15}H_{12}N_2$ entstanden, sondern der Körper $C_{22}H_{17}N_3O$. Die Zusammensetzungsdifferenz zwischen dem thatsächlich entstandenen und dem erwarteten Körper beträgt C_7H_5NO, das ist die Formel das Phenylcyanats. Man kann daher annehmen, dass zuerst folgender Process stattgefunden hat:

$$C_9H_7NO + C_7H_5NO = CO_2 + C_{15}H_{12}N_2$$

Diese Verbindung, die analog dem aus Lutidon erhaltenen Phenylamidolutidin, eine secundäre Base von der Formel $C_9H_6N.NH.C_6H_5$ sein musste, kann dann nochmals mit Phenylcyanat unter Bildung eines Harnstoffes reagirt haben:

$$\begin{matrix} C_9H_6N \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + C_6H_5.NCO = \begin{matrix} C_9H_6N \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.CO.NH.C_6H_5$$

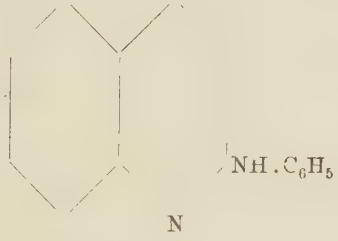
Darnach wäre die von mir erhaltene Verbindung α-Chinolyldiphenylharnstoff. Da nach diesen Gleichungen 2 Moleküle Cyanat auf 1 Molekül Carbostyril einwirken, so musste bei dem angewandten Mengeverhältniss Carbostyril

unverändert zurückbleiben. Das entspricht auch meinen Beobachtungen.

Um die oben angegebene Constitution des Reactionsproductes zu beweisen, wurde der neue Körper mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt. Die Spaltung musste, die Richtigkeit obiger Formel vorausgesetzt, nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix} C_9H_6N \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.CO.NH.C_6H_5 + H_2O = CO_2 + C_6H_5.NH_2 + \begin{matrix} C_9H_6N \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH$$

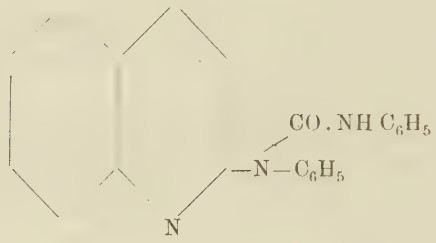
Die erwartete Base, deren Constitution durch das Schema



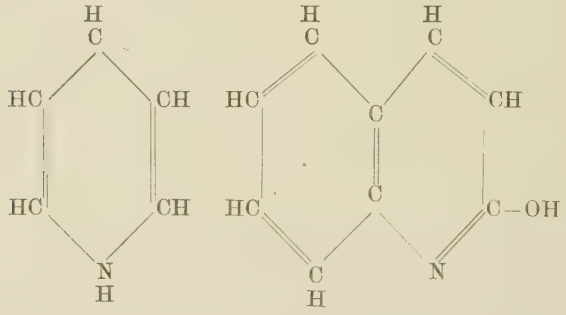
ausgedrückt ist, ist bereits bekannt. Sie ist das Phenylchinolinamin von *Friedländer* und *Weinberg*[1]), das dieselben durch Einwirkung von Anilin auf α-Chlorchinolin dargestellt haben.

Nach dem Erhitzen mit Salzsäure fand sich im Rohr Anilin vor, ferner eine feste Base, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist und Waschen mit Ligroin weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 98° bildete. Diese Eigenschaften stimmen mit der Beschreibung, welche *Friedländer* und *Weinberg* von dem Phenylchinolinamin geben, überein. Damit ist nachgewiesen, dass der bei 150° schmelzende Körper, das Hauptproduct der Einwirkung von Phenylcyanat auf Carbostyril, α-Chinolyldiphenylharnstoff ist:

[1]) Ber. XVIII, 1532.



Die Constitution von Carbostyril ist durch diese Versuche nicht aufgeklärt; eine Schlussfolgerung kann man aber doch aus ihnen ziehen. Lutidon und Carbostyril haben das gleiche abnorme Verhalten gegen Phenylcyanat gezeigt, was auf gleichartige Constitution deutet. Betrachtet man aber die Formeln, die man heutzutage gewöhnlich den beiden Körpern zuschreibt:



so ist von gleichartiger Constitution gar nichts wahrzunehmen. Es wird daher die eine oder die andere Formel zu modificiren sein, oder, verallgemeinert, man muss α- und γ-Oxypyridinen analoge Formeln zuertheilen.

Isatin.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf Isatin ist bereits vor mehreren Jahren von *Gumpert*[1]) untersucht worden. *Gumpert* erhielt ein Additionsproduct, das Carbanilidoisatin, $C_{15}H_{10}N_2O_3$, welches beim Behandeln mit Alkalien in die Carbanilidoisatinsäure, $C_{15}H_{12}N_2O_4$ übergieng.

Ich habe diese Versuche nach den Angaben *Gumpert's* ausgeführt und bin zu denselben Resultaten gelangt.

Das Carbanilidoisatin lieferte beim Behandeln mit Alkalien eine Säure, welche die Zusammensetzung, und alle Eigenschaften der Carbanilidoisatinsäure zeigte.

0,2409 gr. gaben 22,9 cc feuchten Stickstoff bei 22,5° und 719 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_3$
N = 10,19	9,89%

Da das Carbanilidoisatin durch Alkalien in ein Derivat der Isatinsäure übergeführt wird, so muss es als Abkömmling des sogenannten Pseudoisatins aufgefasst werden, und *Gumpert* theilt ihm dementsprechend die Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CO \\ N \end{cases} \begin{cases} CO \\ CO.NH.C_6H_5 \end{cases}$$

zu, während er die Carbanilidoisatinsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} CO.COOH \\ NH.CO.NH.C_6H_5 \end{cases}$$

formulirt. Für das Isatin selbst hält er aber noch an der Lactimformel $C_6H_4 \begin{cases} CO \\ N \end{cases} C.OH$ fest. Um die Entstehung

[1]) Journ. für pract. Chemie (2) 32, 283.

des Carbanilidokörpers von obiger Formel zu erklären, muss er annehmen, bei der Entstehung desselben erfolge eine Umlagerung, wie sie *Baeyer* bei der Bildung des Acetylisatins annimmt. Eine solche Umlagerung ist aber bei der Einwirkung von Phenylcyanat schwer zu erklären. Vielmehr wird man schliessen müssen, dass, wenn bei dieser Reaction ein Derivat des Lactams $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}>CO$ entsteht, dem Isatin selbst diese Lactamformel zukommt.

Die Gründe, welche für die Lactinformel des Isatins vorgebracht worden sind, können kaum als zwingende bezeichnet werden. Dass die Entstehung des Sauerstoffaethers aus dem Silbersalz beweisend für die Constitution ist, hat schon *A. Michael*[1]) bestritten. Legt man die neuen Anschauungen über die Natur der Lösungen von Electrolyten zu Grunde, so erklärt sich die Entstehung des Sauerstoffaethers, auch wenn man von der Lactamformel ausgeht, sehr einfach.

Das Silbersalz wird aus einer Lösung von Isatin in Aetzkali gefällt. Zunächst hat sich also Isatinkalium gebildet, wie es durch folgende Gleichung erklärt wird:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}>CO + K + OH = C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N\end{smallmatrix}>CO\,K + H.OH$$

Im Isatinkalium, das sich nicht mehr von dem Lactam ableitet, wird durch doppelte Umsetzung das Kalium durch Silber ersetzt; es ist demnach die Formel des Silbersalzes $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N\end{smallmatrix}>C.O\,Ag$. Aus diesem entsteht mittelst Jodaethyl der Aether $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N\end{smallmatrix}>C.OC_2H_5$.

---

[1]) Journ. f. pract. Chemie (2) 37, 513.

Als Beweis für die Lactimformel führt man an, dass die vom Lactim derivirenden Körper bei der Behandlung mit Alkalien zunächst in Isatinsalze übergehen, welche bei weiterer Einwirkung unter Wasserstoffaufnahme in Salze der Isatinsäure verwandelt werden. So gibt der Aether $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N\end{smallmatrix}C.OC_2H_5$ bei der Einwirkung von Kali zunächst Isatinkalium, das weiter isatinsaures Kalium, $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO.COOK\\NH_2\end{smallmatrix}$, liefert. Die Derivate des Lactams gehen bei der gleichen Behandlung, ohne erst ein Salz des Isatins zu bilden, direkt in Salze substituirter Isatinsäure über. Das Acetylisatin z. B. erleidet bei Einwirkung von Aetzkali direkt folgende Veränderung:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N\\CO.CH_3\end{smallmatrix}CO + KOH = C_6H_4\begin{smallmatrix}CO.COOK\\N-H\\CO.CH_3\end{smallmatrix}$$

Es entsteht demnach das Kalisalz der Acetylisatinsäure. Dieses verschiedenartige Verhalten der Sauerstoff- und Stickstoffaether dürfte aber wohl nur den Schluss zu ziehen gestatten, dass erstere viel weniger beständig sind, als letztere. Die substituirten Reste sind an den Sauerstoff loser gebunden, als an den Stickstoff. Ein Beweis für die Constitution dürfte hierin kaum zu erblicken sein.

Der Farbenunterschied zwischen dem Aethylisatin und dem Acetylpseudoisatin, ersteres ist wie das Isatin roth, letzteres ist hingegen gelb gefärbt, kann auch nicht als Argument dafür dienen, dass der Aethylaether eine echte Isatinverbindung, das Acetylderivat aber ein Umlagerungsproduct sei. *Baeyer*[1]) selbst hat später das Aethylpseudoisatin $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N-C_2H_5\end{smallmatrix}CO$ entdeckt, das ebenfalls roth gefärbt ist. Der

[1]) Ber. XVI, 2193.

oben erwähnte Farbenunterschied ist demnach gar nicht durch die Verschiedenheit der Kerne, sondern durch die verschiedene Natur der substituirenden Radicale Aethyl und Acetyl bedingt.

Zusammenfassung.

Die experimentellen Ergebnisse meiner Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Im Succinylobernsteinsäureester, im Chinonhydrodicarbonsäureester und im Dioxychinondicarbonsäureester lassen sich mittelst der Phenylcyanatreaction Hydroxylgruppen nicht nachweisen.

2) Der Dichlorhydrochinondicarbonsäureester reagirt sowohl im festen Zustand, wie auch in Lösung, als Hydroxylderivat, indem er einen Dicarbanilidokörper, $C_6Cl_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$, liefert. Ein Unterschied in chemischen Verhalten der farblosen, festen Verbindung und der grüngefärbten Lösung derselben konnte nicht nachgewiesen werden. Ebenso verhält sich der Dibromhydrochinondicarbonsäureester.

3) Der Tetraoxyterephtalsäureester ist trotz seiner gelben Farbe ein echtes Benzolderivat: $C_6(OH)_4(COOC_2H_5)_2$. Er gibt mit Phenylcyanat einen gleichfalls gefärbten Tetracarbanilidokörper, $C_6(O.CO.NH.C_6H_5)_4(COOC_2H_5)_2$.

4) Ploroglucin und Phloroglucintricarbonsäureester reagiren mit Phenylcyanat nicht als Triketone, sondern als Trihydroxylkörper, indem sie in die Verbindungen $C_6H_3(O.CO.NH.C_6H_5)_3$, resp. $C_6(COOC_2H_5)_3(O.CO.NH.C_6H_5)_3$ übergehen.

5) Im Thiocarbanilid lässt sich das Vorhandensein der Gruppe —SH nicht nachweisen. Es reagirt mit Phenylcyanat unter Bildung von Diphenylharnstoff und Phenylsenföl, mit p-Tolylcyanat unter Bildung von p-Tolylphenylharnstoff und Phenylsenföl.

6) Lutidon und Carbostyril reagiren mit Phenylcyanat nicht in normaler Weise, sondern unter Abspaltung von

Kohlensäure. Aus Lutidon entsteht das Phenylamidolutidon, $C_5H_2(CH_3)_2(NH.C_6H_5)N$, aus Carbostyril zunächst das Phenylchinolinamin, $C_9H_6(NH.C_6H_5)N$, welches aber mit dem Cyanat sofort weiter reagirt, so dass das Endproduct der Reaction der α-Chinolyldiphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N\begin{cases} C_9H_6N \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$ ist. Aus dem gleichartigen Verhalten von Lutidon und Carbostyril lässt sich folgern, dass α- und γ-Oxypyridine analoge Constitution besitzen.

7) Isatin verhält sich gegen Phenylcyanat als Lactam, indem es als Einwirkungsproduct das Carbanilidoisatin, $C_6H_4\begin{cases} CO \\ N\begin{cases} CO \\ CO.NH.C_6H_5 \end{cases} \end{cases}$ liefert.